

(19)The Korean Intellectual Property Office (KR)
Unexamined Patent Application (A)

(51) Int. Cl. B
H01M 10/40

Application No 10-2000-0057003

Application Date 2000-09-28

Publication No KR2001-0067251.

Publication Date 2001-07-12

Priority Claims 19946673.4

Priority Claims 19953638.4

Agent Chang-Se Kim

Seong-Gu Jang

Inventor SCHMIDT, Michael

HEIDER, Udo

KUHNER, Andreas

SARTORI, Peter

IGNATYEV, Nikolai

Applicant MERCK PATENT GMBH, PeulReMik KeuRiSeuTiAn

Examination Not requested

Title of Invention FLUORINATED SULFONAMIDES AS LOW-FLAMMABILITY SOLVENTS FOR
USE IN ELECTROCHEMICAL CELLS

 Abstract

The invention relates to the used fluorinated sulfonamide as the flammability solvent lowering in the electrochemical cell electrolyte.

 Representative Drawing(s)

Fig. 1

 Description

2. Brief description of the drawings

Figure 1 is a profile showing the experimental result about the electrochemical stability of the N,N-dimethyltrifluoromethylsulfonamide according to the working example 6 of the present application.

3. Brief description of the drawings

3. Purpose of the invention

4. The Technical Field to which the Invention belongs and the Prior Art in that Field

The invention relates to the fluorinated sulfonamide as the flammability solvent lowering the electrolyte for for using in the electrochemical cell.

The lithium ion battery (batteries) has among the system which most useful as the car use. The use field was expanded to the battery of the vehicles for electrically driven from electronic product (example, the mobile phone, and camcorder) of the chronic disease.

This battery is composed of the cathode, anode, and separator and nonaqueous electrolyte. The used cathode, typically, $\text{Li}(\text{MnMe}_2)\text{PO}_4$, $\text{Li}(\text{CoMe}_2)\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{CoNiMe}_2)\text{O}_2$ in other words, the other lithium-intercalation compound. Anode is composed of the lithium metal, carbon material, graphite, the graphitic carbon material, the other lithium-intercalation compound, or the alloy compound. The used electrolyte is the lithium salt containing solution at the aprotic solvent, for example, LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ in other words, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{A}$ and their mixture.

An plurality of additives used for the lithium ion battery is described in the literature. For example, in EP0759641 and US Patent No. 5776627, the anisole in which the organic aromatic compound like the biphenyl substituted this phenyl and furan is substituted for in EP0746050 and EP0851624, and mesitylene and xylene derivative are described to be added to electrolyte in order to multiply the stability of battery in case of overcharging. US Patent No. 5753389 uses the organic carbonate for the same purpose as additive. The organic boroxine (organic boroxines) is added in EP0856901 in order to improve the cyclic stability. But this all additives have the important defect. Here, the organic material used in the specification referring generally has the low flash point as follows and the low exploding threshold:

Additive	Exploding threshold (%)	Flash point (°C)
Thiophene	1.5-1.2	-9
Anisole	0.34-6.3	43
Mesitylene	1-6	54
Furan	2.3-14.3	-35

It is preferable that the electrolyte liquid used according to this situation of this technology the solvent mixture including two or more components. This mixture comprises the strong polar component more than one having the dissociation effect which therefore strong their polarity about the salt. The ethylene carbonate or the propylene carbonate can be in come as the example of this polar component. Because the solvent of the strong polarity has the generally high viscosity, the solvent of the low viscosity is generally added as "diluent" to electrolyte. Typically, 1,2-dimethoxyethane, and diluent such as the dimethyl carbonate and DEC are added to amount of 70% to 30. As to this lower point, the defect of solvent has in the low flash point and the high volatility.

In case of malfunction (the short phenomenon, and overcharging), when the electrolyte solution is electrochemically used as the considerably big extent, the hot formation always occurs and risk toward the combustion of electrolyte increases.

In order that stability is multiplied, cathode and anode space can separate with the microporous separator film. Moreover, by establishing the over-pressure protection apparatus for reacting about the gas emission in overcharging the stability of this battery can multiply.

Fire retardant characteristic phosphorus – and halogen – containing additive are recommended. However, this additive often gives the adverse effect to the battery performance property.

But for such all methods, volatility and flammability "diluent" nevertheless cannot exclude the possibility that it ultimately burns in case of parafunction. It very fierces, the burned lithium reacts to not only the water but also the carbon dioxide.

★ The Technical Challenges of the Invention

Therefore, an object of the present invention is to provide additive having the conductivity it has the low volatility and the relatively high flash point, and it is physically chemically stable and it is enough mixed with the dissimilar and suitable solvent and excipient.

■ Structure & Operation of the Invention

The object of the present invention is attained with the compound of the following chemical formula (1) :

X is the H, F, Cl, C in the equation.

nF_{2n+1} , $CnF_{2n-1}(SO_2)_kN(CR_1R_2R_3)_2R$ Z H, and F or Cl this, and Y H, and F or Cl.

1, R2 and R3 H and/or alkyl, and fluoroalkyl or cycloalkyl. M 9 to 0 and in case X is H, m is not 0. N 9 to 1.

K 0 in case m is 0, it is 1 in case m is 9 to 1.

In the compound of the chemical formula (1) is the electrochemical cell like the supercapacitor (supercapacitors) and the first or the second lithium battery, can be used as especially, solvent.

It knew having the flammability in which the compound of the chemical formula (1) lowered. Therefore, the risk of the combustion can be reduced in the malfunction.

Surprisingly, moreover, it knew having the electrochemical stability with high compound of the chemical formula (1). The compound of the chemical formula (1), solvent (example, EC, and DMC) and the typical conducting salt (example of commercial, and LiPF₆). The oxidative decomposition of the electrolyte, including area, at a time, the Li / Li-H₂ experimentally knew treating and arriving in to the electric potential of about 5.5V.

The compound of the chemical formula (1) was known to be mixed with the solvent of commercial. Therefore, as to the phase separation of the conducting salt, moreover, crystallization is not observed.

The compound of the chemical formula (1) can be preferably used moreover, 100% to 1 as amount of 50% to 10 with solvent (the example, EC, DMC, PC and DEC) of commercial in the form of mixture for electrolyte.

The electrolyte which can be used is the LiPF in the aprotic solvent like the EC, DMG, PC, DEC, BC, VC, cyclo pentanone, sulfuran, DMS, 3- methyl -1,3- oxazolidine -2 -one, γ - butyrolactone, EMC, MPC, BMC, EPC, BEC, DPC, 1,2- diethoxy methane, THF, 2- methyltetrahydrofuran, 1,3- dioxolan, methyl acetate, ethyl acetate and their mixture.6, LiBF4, LiClO4, LiAsF6, LiCF3SO3, LiN(CF3SO2)2In other words, iC(CF3SO2)3And the solution of their mixture.

Electrolyte comprises the organic isocyanate (DE 199 44 603) moreover, the content of the water is reduced. Similary, electrolyte comprises the organic alkali metal salt (DE 199 10 968) as additive. The suitable alkali metal salt; the alkali metal borate of the following chemical formula (2) :

R the m + p at this time 4 m and p in the equation 0, 1, 2, 3 or 4.

1And r2 is similar or it is different. And the aromatic hydroxy acid selected from the group consisting of the heterocycle aromatic ring selected from the group, and each case, independently, in other words, together, the coincidence ring by A or Hal to the aromatic hydroxycarboxylic acid and the aromatic hydroxysulfonic acid consisting of the aromatic ring selected from the group, and each case, independently, in other words, together, the coincidence ring by A or Hal to the pyridyl composed according to need with the single bond or the double bond of each case, independently, in other words, together, the aromatic family or the aliphatic carboxylic acid it each other directly unites, the dicarboxylic acid or the sulfonic acid radical, and each case, independently, in other words, together, together, the coincidence ring by A or Hal to the phenyl, Hal F, and Cl or Br. Each case, independently, in other words, together, together, the coincidence ring by A or Hal to the phenyl, is tetrasubstituted or non-substituted naphthyl, and anthracenyl and phenanthrenyl. Each case, independently, in other words, together, the coincidence ring by A or Hal to the pyridyl is tri-substituted or non-substituted, and pyrazyl and dipyrlyl. Each case, independently, in other words, together, the coincidence ring by A or Hal to the aromatic hydroxycarboxylic acid and the aromatic hydroxysulfonic acid is tetrasubstituted or non-substituted.

The alkyl having the carbon number of 6 to 1 which A can be tri-halogenated to score monohalogenation.

Similary, the alkali metal alkoxide (DE 9910968) of the following chemical formula (3) suitable :

In the equation, R the aromatic hydroxy acid selected from the group consisting of the heterocycle aromatic ring selected from the group, and the coincidence ring by A or Hal to the aromatic hydroxycarboxylic acid and the aromatic hydroxysulfonic acid consisting of the aromatic ring selected from the group, and the coincidence ring by A or Hal to the pyridyl consisting of the aromatic family or the aliphatic carboxylic acid, the carboxylic acid or the sulfonic acid radical, and the coincidence ring by A or Hal to the phenyl, Hal F, and Cl or Br. The coincidence ring by A or Hal to the phenyl, is tetrasubstituted or non-substituted naphthyl, and anthracenyl and phenanthrenyl. The coincidence ring by A or Hal to the pyridyl is tri-substituted or non-substituted, and pyrazyl and dipyrlyl. The coincidence ring by A or Hal to the aromatic hydroxycarboxylic acid and the aromatic hydroxysulfonic acid is tetrasubstituted or non-substituted.

The alkyl having the carbon number of 6 to 1 which A can be tri-halogenated to score monohalogenation.

Similarly, electrolyte comprises the compound (DE 9941566) of the following chemical formula (4) :

A is the N, P, P (O), O, S, S (O), SO Kt in the equation the N, P, as, sb, S or Se.

2R the , As, the As (O), and Sb or the Sb (O).

1, R2And rThe respective H, the halogen, and substitution and / unsubstituted alkyl C 3 is similar.nH2n+1The substitution of 18 to the , carbon number 1 and/or the nonsubstitution alkenyl, and substitution having the substitution had and/or the non-substituted alkynyl, and one or more triple bonds and/or the non-substitution cycloalkyl C one or more double bonds of the carbon number 1 to 18.mH2m-1A is R in the various location the , mono- or the Polizi ring and/or the nonsubstitution phenyl, and substitution and/or the nonsubstitution heteroaryl.

1, R2And r3Groups which can be included, and Kt can be included in cyclic or the heterocyclic ring, and are combined in Kt may be identical or different. And in 0 persons the case 1 1, x, 1 or 2, x 0 or 1 as to n, 18, to 1 m 7, to 3 k is 6, to 0 or 1 l x is 1

Y 4 to 1.

The method for manufacturing the compound characterizes to react the alkali metal salt of the following chemical formula (5) among the salt and polar solvent of the following chemical formula (6).

D in the equation.

Kt, A, and R It is selected from the group consisting of the alkali metal.

1, R2, R3- the , k, l, and x and y defined above statement.

E is F-, Cl-, Br-, I-, BF4-, ClO4-, AsF6-, SbF6-In other words, PF6-it is.

a)The phenol substituted for 3-, 4-, 5-, it is substituted for 6- is mixed in the chlorosulfonic acid and the suitable solvent. The intermediate obtained from the b) a) is reacted with the chloro trimethylsilane. It assorts and processes distillation after filtering the product. The lithium ignition salt of the following chemical formula (7) reacting the intermediate obtained from the c) b) among the suitable solvent with the lithium tetra

methoxyborate (1-) and is manufactured the objective product with the from this favorable method (DE 199 32 317) moreover can exist in electrolyte:

R in the equation.

1And rThe alkyl (C it each other directly can unite according to need with the single bond or the double bond 2 is similar or it is different.

1Inland C.6Alkoxy group (C.1Inland C.6Each case, independently, in other words, together, the alkyl (C the aromatic ring selected with the halogen (F, Cl, Br) from the coincidence ring to the group which is hexa-transposed or composed of the phenyl, naphthyl, and anthracenyl and phenanthrenyl. The phenyl can be non-substituted.

1Inland C.6Alkoxy group (C.1Inland C.6Each case, independently, in other words, together, the alkyl (C the aromatic heterocycle loop selected with the halogen (F, Cl, Br) from the coincidence ring to the group which is tetrasubstituted or composed of the pyridyl, and pyrazyl and pyrimidyl. The pyridyl can be non-substituted.

1Inland C.6Alkoxy group (C.1Inland C.6R the aromatic ring selected with the halogen (F, Cl, Br) from the coincidence ring to the group which is tetrasubstituted. The hydroxybenzenecarboxyl can be non-substituted.

3Inland R.6 is respectively independently in other words each other directly combined to the pair according to need with the single bond or the double bond. And below meaning is had :

1. Alkyl (C.1Inland C.6Alkoxy (C.1Inland C.6Halogen (F, Cl, Br)

2. Alkyl (C.1Inland C.6Alkoxy group (C.1Inland C.6The coincidence ring by the halogen (F, Cl, Br) to the phenyl, which is hexa-transposed or non-substituted naphthyl, and anthracenyl, phenanthrenyl and alkyl (C.1Inland C.6Alkoxy group (C.1Inland C.6The aromatic ring selected with the halogen (F, Cl, Br) from the coincidence ring to the group which is tetrasubstituted or composed of the pyridyl, and pyrazyl and pyrimidyl. The pyridyl can be non-substituted.

The electrolyte including the lithium or the tetraalkyl - ammonium imide the boron coping with or humanity and justice Lewis acid - solvent addition product, and the ignition salt (DE 199 51 804) of the following chemical formula (8) reacting with the metalloid or tri-plate and is manufactured can be used moreover.

M x, and y in the equation 1, 2, 3, 4, 5 or 6.

E is BR x+ the metallic ion.

1R2R3, AlR1R2R3, PR1R2R3R4R5, AsR1R2R3R4R5And VR1R2R3R4R5R the Lewis acid selected from the composed group.

1Inland R.Alkyl or the alkoxy radical (C which 5 is similar or different, and it each other directly unites according to need with the single bond or the double bond, and can be independently in other words together partly in other words completely substituted for in each case with the halogen (F, Cl, Br): F, Cl, and Br.1Inland C.8Alkyl (C.1Inland C.8The aromatic ring (according to need, it unites through the oxygen): selected from the group consisting of F, Cl, the coincidence ring by Br to the phenyl, naphthyl, and anthracenyl and phenanthrenyl or the alkyl (C. The coincidence ring by Br to the phenyl is hexa-transposed or non-substituted.1Inland C.8The

aromatic heterocycle loop (according to need, it unites through the oxygen) selected from the group consisting of F, Cl, the coincidence ring by Br to the pyridyl, and pyrazyl and pyrimidyl. Z performs OR. The coincidence ring by Br to the pyridyl is tetrasubstituted or non-substituted.

8, NR6R7, CR6R7R8, OSO2R8, N(SO2R8)(SO2R7), C(SO2R8)(SO2R7)(SO2R8OCOR, 6This, R.

6inland R. Each case, independently, in other words, together, the hydrogen or R it each other directly unites according to need with the single bond or the double bond 8 is similar or it is different. 1inland R. 5it the same like the bar defined.

The borate salt (DE 199 59 722) of the following chemical formula (9) moreover can exist :

R x, and y 1, 2, 3, 4, 5 or 6 M in the equation the metallic ion or the tetraalkylammonium ion.

1inland R. Alkoxy or the different carboxyl radical (C which is similar or which 4 directly each other can unite with the single bond or the double bond. 1inland C. 8.

The borate salt is manufactured by reacting 1:1 mixture of lithiumtetraalkoxyborate or the lithium alkoxide and step leak ester among the aprotic solvent to the ratio of the suitable hydroxyl or the carboxyl compound and 2:1 or 4:1.

New compounds can be moreover used for the electrolyte including the lithium fluoroalkyl phosphate (DE 100 089 55) of the following chemical formula (10) :

1≤ x ≤5, 3≤ y ≤8, 0≤ z ≤2y + 1, ligand (C in the equation.

yF2y+1-zHzIt is similar or it is different. The compound of the structural formula at this time excludes :

L+[PFa(CHbFc(CF3)d)e]-

(Here, the sum total of a + e is 6, the ligand (CH b and c are at this time at the same time not 0 a the fixed number of 5 to 2, and b 0 or 1, and c 0 or 1, and d 2, and e the fixed number of 4 to 1bFc(CF3)dIt is each other similar or it is different.

In the hydrogen fluoride one or more compounds of the following chemical formula (11), it with the electrolysis fluorination. It extracts the mixture of the fluorination product which becomes. It makes with the phase separation and/or distillation fractionation. It reacts the fluorination alkylphosphorane of result under the member of the moisture in the aprotic solvent or the solvent mixture with the lithium fluoride and it separates the salt of result with the normal method with refinement but the feature has.

OP(CnH2n+1)3(IV)

ClmP(CnH2n+1)3-m(V)

$\text{FmP}(\text{CnH}_{2n+1})_3\text{-m(VI)}, \text{Cl}$

$\text{oP}(\text{CnH}_{2n+1})_5\text{-o(VII)} \text{ or}$

$\text{FoP}(\text{CnH}_{2n+1})_5\text{-o(VIII)}$

In the equation,

$$0 \cdot m \cdot 2, 3 \cdot n \cdot 6 \text{ and } 0 \cdot O \cdot 4.$$

New compounds moreover can use in the electrolyte including the salt of the following chemical formula (12) (DE 100 16 801) :

$$0 \cdot a+b+c+d \leq 5, a+b+c+d+e \text{ is } 6, R \text{ in the equation.}$$

1Inland R, R it possible 4 respectively each other independently alkyl, and aryl or heteroaryl radical. 1Inland R, 4The middle two or greater is each other directly combined with the single bond or the double bond.

This compound is manufactured by reacting the phosphorus (V) compound of the following chemical formula (13) under the presence of the organic solvent with the lithium fluoride :

$$0 \cdot a+b+c+d \leq 5, a+b+c+d+e \text{ is } 5, R \text{ in the equation.}$$

1Inland R, 4 is the same as defined in above statement.

New compounds can be used for the electrochemical cell electrolyte including the anode material (DE 100 16 024) consisting of the coated metal core which is selected from the group consisting of the sb, bi, cd, in, pb, ga and tin or this alloy, C the b) the suspension method for manufacturing the anode material manufactures from the suspension of the a) metal core or the alloy core or the urotropine dozing. 5-C12There can be the d) metal hydroxide or the feature oxyhydroxide is switched with the thermal process of system into the oxide coping with the c) this emulsion is precipitated on the metal core or the alloy core it emulsifies as - hydrocarbon.

The new compound suspends particle among the lithium-intercalation compound or the organic solvent of commercial. Solution and the particle which is coated after mixing with the hydrolysis solution of the hydrolysis metal compound are filtered. It can be used for the electrochemical cell electrolyte which includes the other cathode material consisting of the lithium mixed oxide particles coated to one or more metal oxides (DE 199 22 522) by incinerating according to drying and need. This is moreover coated to one or more polymers (DE 199 46 066). It can be composed of the lithium mixed oxide particles obtained with the method for filtering the particle suspending particle in solvent and is coated and dry and incinerating according to need. Similarly, the new compound can be used as the alkali metal compound and metal oxide (DE 100 14 884) for the system including the cathode consisting of the single or the multi-coated lithium mixed oxide particles. The method for manufacturing this material filters the particle adding the metal oxide suspending particle in the organic solvent and adds the suspended alkali metal salt compound and dissolves in the organic solvent among the organic solvent and mixes the suspension with the hydrolysis solution and is coated. It incinerates with drying but the feature has.

Therefore, the present invention is to provide the electrolyte including the compound of the chemical formula (1).

Moreover, the present invention is to provide the electrochemical cell, consisting of the reported cathode, and anode and separator especially, the first, the second lithium battery and supercapacitor. The reported cathode obligatorily copes with.

It mixes with the conducting salt of commercial and the compound of the chemical formula (1) offers the excellent conductivity.

The general working example of the present invention is hereinafter little more particularly explained.

The manufacture of the compound of the chemical formula (1).

The apparatus comprised of mixer and cooling means was charged to dimethylamine among the suitable solvent. The suitable solvent the organic solvent, for example, diethylether or the chloroform.

Partly, while fluorination or the perfluorinated alkylsulfonyl fluoride being added at a temperature of -30°C to 0°C and cooling, it added. Next, and the reaction solution were warmed to the room temperature to 40°C temperature. Solvent was by distillation removed.

But it possible to react the halo sulfonamide with the fluoridising reagent of commercial, for example, the antimony trifluoride, and the arsenic trifluoride or the potassium fluoride.

In apparatus comprised of condenser the halo sulfonamide among the suitable solvent like the benzene and mixer, it refluxed for 4 hours (preferably, 2 hours) to 1 while reacting with the fluoridising reagent. The reaction solution was cooled to the room temperature and it was filtered. Solvent was by distillation removed and residue was distilled under the pressure reduction. According to need product, it made re-distill under the atmospheric pressure.

Flammability.

The flammability of the compound of the chemical formula (1) was examined. It is the thing to burn the compound manufactured according to the process of being above mentioned with the open air flame. But this attempt was unable to succeed.

Electrochemical stability.

LIPF compound of the chemical formula (1) in the aprotic solvent like the EC, DMC, PC, DEC, BC, VC, cyclo pentanone, sulfurane, DMS, 3-methyl-1,3-oxazolidine-2-one, γ -butyrolactone, EMC, MPC, BMC, EPC, BEC, DPC, 1,2-diethoxy methane, THF, 2-methyltetrahydrofuran, 1,3-dioxolane, methyl acetate, ethyl acetate and their mixture. 6, LiBF₄, LiClO₄, LiAsF₆, LiCF₃SO₃, LiN(CF₃SO₂)₂ in other words, Li(CF₃SO₂)₃ And it added in the electrolyte consisting of the conducting salt of the commercial like their mixture. Amount of the compound of the chemical formula (1) among the solvent mixture 100% to 1.

In measurement battery containing the stainless steel 5 cyclic voltammogram to 3 as to each case, the platinum or the gold working electrode, and the lithium counter-electrode and lithium reference electrode, it and then recorded. The Li / Li⁺ it naturally starts as to this purpose from the electric potential (rest potential). It naturally again returned to the electric potential after multiplying to voltage more than the decomposition potential of each of the additive which it treated and which coped with to the rate of 1mV / s to 100mV / s.

The oxidative degradation of electrolyte from this result, area, at a time, the Li / Li⁺ it could know treating and arriving in to the electric potential of about 5.0V. Therefore, these suitable for the electrochemical cell to use.

The conductivity of scrambling with the standard solvent and result.

The LIPF in the aprotic solvent like the EC, DMC, PC, DEC, BC, VC, cyclo pentanone, sulfuran, DMS, 3- methyl -1,3- oxazolidine -2 -one, γ - butyrolactone, EMC, MPC, BMC, EPC, BEC, DPC, 1,2- diethoxy methane, THF, 2- methyltetrahydrofuran, 1,3- dioxolan, methyl acetate, ethyl acetate and their mixture 6, LiBF₄, LiClO₄, LiAsF₆, LiCF₃SO₃, LiN(CF₃SO₂)₂ in other words, LiC(CF₃SO₂)₃ And while gradually multiplying the amount of the compound of the chemical formula (1), it added in the standards electrolyte consisting of their mixture.

As to the phase separation of the conducting salt, moreover, crystallization was not observed. The compound of the chemical formula (1) was mixed to the random quantity with the standards electrolyte.

in the conductivity experiment is the various temperature, it enforced by using the standards electrolyte.

The following embodiment is not thus limited to the thing for little more particularly explaining the invention.

Working example.

Working example 1.

N,N- dimethyltrifluoromethylsulfonamide.

In 3- neck flask equipped with the Cold Trap, and the means for introducing mixer and gas reagent, the reaction was enforced. The Cold Trap was kept with the temperature of -78°C. The diethylether of 250ml was introduced to flask. It cooled to the ice water. The gas properly dimethylamine of 138 g (3.07 mole) which was obtained from the reaction of the saturated water oxidation sodium solution of the dimethylamine hydrochloride of 260 g (3.19 mole) and 153 g (3.83 mole) and was built on the potassium hydroxide was condensed in flask. It added 2 for hour while ***ing the gas properly trifluoromethyl sulfonyl fluoride of 202 g (1.33 mole). After the addition of all reagents was accomplished, the reaction container was warmed to 2 for hour 40°C. It extracted in diethylether after diluting the reaction mixture to the water of 0.5l. MgSO the extracts is washed to the water. It desiccated in phase. Diethylether was by distillation removed and residue was distilled under the atmospheric pressure.

The N,N- dimethyltrifluoromethylsulfonamide of 230.4g was obtained.

Yield: 98%.

CF₃SO₂N(CH₃)₂: 152°C to the boiling point 151.

¹⁹F-NMR: -75.1 seq(CF₃SO₂)

¹H-NMR: 3.05q(2CH₃)

JH,F= 1.2 Hz

Working example 2.

N,N- dimethyl nonafluorobutyl sulfonamide.

In 3- neck flask equipped with the Cold Trap, and mixer and dropping funnel, the reaction was enforced. The Cold Trap was kept with the temperature of -78°C. It added in -30°C in the liquid dimethylamine of 43 g (0.85 mole) while ***ing the perfluorobutyl sulfonyl fluoride of 100 g (0.331 mole). After addition was accomplished, the reaction mixture was warmed to the room temperature and it ***ed 3 for hour. The water of 0.1l was added

and the mixture of result was extracted and then in diethylether. Na the extracts is washed to the water.2SO4lt desiccated in phase. Solvent was by distillation removed.

The N,N- dimethyl nonafluorobutyl sulfonamide (white crystal quality) of 114.5g was obtained.

Yield: 87.5%.

C4F9SO2N(CH3)2: melting point 32°C.

19F-NMR: -81.5t(3F, CF3), -112.2tm(2F, CF2), -121.9m(2F, CF2), -126.4tm (2F, CF2)

3JF,F= 2.2 Hz

4JF,F= 9.9 Hz

4JF,F= 13.9 Hz

1H-NMR: 3.1s(2CH3)

Working example 3.

Bis (N,N- dimethylaminosulfonyl) difluoromethane.

In 3- neck flask equipped with the Cold Trap, and mixer and dropping funnel, the reaction was enforced. The Cold Trap was kept with the temperature of -78°C. It added in -30°C in the liquid dimethylamine of 101 g (2.084 mole) among the chloroform of 100ml while adding the di (fluorosulfonyl) difluoromethane of 99 g (0.458 mole). After addition was accomplished, the reaction mixture was warmed to the room temperature and it mixed 3 for hour. Solvent was by distillation removed. The water of 0.3l was added in residue. The mixture of result was extracted and then in diethylether. Na the extracts is washed to the water.2SO4lt desiccated in phase. The solvent of about 80% became with distillation elimination.

The bis (N,N- dimethylaminosulfonyl) difluoromethane (white crystal quality) of 91.2g was obtained.

Yield: 74.8%.

(CH3)2NSO2CF2SO2N(CH3)2: 72°C to the melting point 71.

19F-NMR: -100.4m(2F, CF2)

1H-NMR: 3.06t(4CH3)

5JH,F= 1.0 Hz

Working example 4.

N,N- dimethylaminosulfonyl fluoride.

In 2- neck flask equipped with mixer and cooling means, the reaction was enforced. The N,N- dimethylaminosulfonyl chloride of 80 g (0.557 mole) among the anhydrous benzene of 100ml was added in the antimony trifluoride of 66 g (0.369 mole). It added while adding 5 fluorinate antimon of 5ml. The reaction mixture was refluxed 2 for hour. Solution was cooled to the room temperature and it filtered. After the

benzene was by distillation removed, residue was distilled under the pressure reduction. It redistilled under the atmospheric pressure and the pure N,N- dimethylaminosulfonyl fluoride of 53.8g was obtained (R. Heap, J. Chem. Soc. 1948, 1313)

Yield: 76%.

FSO₂N(CH₃)₂: 150°C to the boiling point 149.

¹⁹F-NMR: 33.0 seq

⁴JH,F= 2.0 Hz

Working example 5.

The flammability of the N,N- dimethyltrifluoromethylsulfonamide.

Burning the N,N- dimethyltrifluoromethylsulfonamide of 100mg of airborne with the open air flame was. This attempt was unable to succeed.

Working example 6.

The electrochemical stability of the N,N- dimethyltrifluoromethylsulfonamide

In measurement battery containing the platinum electrode, and the lithium counter-electrode and lithium reference electrode, 5 cyclic voltammogram was recorded and then. The Li / Li it naturally starts for this purpose from the electric potential. After treating and multiplying to the rate of 10mV / s to 6mV / s, it naturally again returned to the electric potential.

Profile was obtained. The LIPF of the Gram formula weight / ℓ among the EC / DMC / N,N- dimethyltrifluoromethylsulfonamide (47.5/47.5/5).6The oxidative degradation of the composed electrolyte, shift, at a time, the Li / Li-It treated and it arrived in to the electric potential of about 5.5V. Therefore, electrolyte suitable for the lithium ion battery including the transition metal cathode to use.

Working example 7.

The conductivity of miscibility with the standard solvent and result.

It is reported the standards (1: the LIPF of the Gram formula weight / ℓ among the EC / DMC of 1.8It added while gradually multiplying amount of the N,N- dimethyltrifluoromethylsulfonamide. The fluorination solvent was mixed to the random quantity with the standards electrolyte. As to the phase separation of the conducting salt, moreover, crystallization was not observed.

Conductivity data :

Electrolyte: the LIPF of the Gram formula weight / ℓ among the EC / DMC / N,N- dimethyltrifluoromethylsulfonamide (47.5/47.5/5).6

Temperature (°C)	20	-20	-30
Conductivity (mS/cm)	8.6	2.9	2.1

■ Effects of the Invention

Provided is the electrochemical cell having the low volatility and the relatively high flash point by using the electrolyte solution including the compound of the new chemical formula (1) of the present invention, and is physically chemically stable, and miscibility with the other suitable solvent excellents, the conductivity excellents.

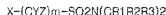


Scope of Claims

Claim 1 :

The compound of the following chemical formula (1) :

Chemical formula 1.



X is the H, F, Cl, C in the equation.

$nF2n+1$, $CnF2n-1(SO_2)kN(CR1R2R3)_2R$ Z H, and F or Cl this, and Y H, and F or Cl.

1, R2And r3 H and/or alkyl, and fluoroalkyl or cycloalkyl. M 9 to 0 and in case X is H, m is not 0. N 9 to 1.

K 0 in case m is 0. It is 1 in case m is 9 to 1.

Claim 2 :

Partly, the method for manufacturing the compound according to the first claim wherein fluorination or the perfluorinated alkylsulfonyl fluoride is reacted among the organic solvent with dimethyamine.

Claim 3 :

The method for manufacturing the compound reacting the halo sulfonamide among the organic solvent with the fluoridising reagent of commercial according to the first claim.

Claim 4 :

The method for being selected from the group of claim 2 or 3, wherein it is composed of the organic solvent is diethylether, and the benzene and chloroform.

Claim 5 :

The use of the compound according to the first claim used in the electrochemical cell electrolyte as the low flammability solvent.

Claim 6 :

The use in which the compound is used as to claim 5 with the solvent of the other commercial.

Claim 7 :

The electrolyte including one or more compounds according to the first claim.

Claim 8 :

The electrochemical cell consisting of cathode, anode, and the electrolyte according to separator and claim 7.

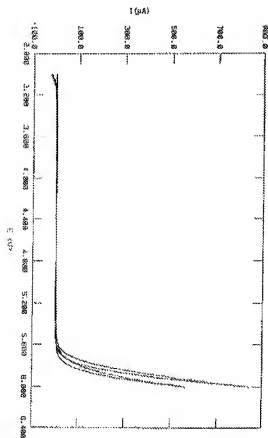
Claim 9 :

The lithium battery according to claim 8 and supercapacitor.



Drawings

Fig. 1



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl. 7
H01M 10/40

(11) 공개번호 록2001- 0067251
(43) 공개일자 2001년07월12일

(21) 출원번호 10- 2000- 0057003
(22) 출원일자 2000년09월28일

(30) 우선권주장 19946673.4 1999년09월29일 독일(DE)
19953638.4 1999년11월09일 독일(DE)

(71) 출원인 메르크 파텐트 게엠베하
플레익 크리스티안
독일 64293 다름스타트 프랑크푸르터 스트라세 250

(72) 발명자 슈미트미카엘
독일다름스타트64271메르크카게아아
하이데르유도
독일다름스타트64271메르크카게아아
퀴네르만드레아스
독일다름스타트64271메르크카게아아
샤르토리페터
독일다름스타트64271메르크카게아아
이그나티에브니콜라이
독일다름스타트64271메르크카게아아

(74) 대리인 김창세
장성구

심사청구 : 없음

(54) 전기화학 전지에 사용하기 위한 낮은 인화성 용매로서의불화 설폰아미드

요약

본 발명은 전기화학 전지용 전해질에서 낮은 인화성 용매로서 사용되는 불화 설폰아미드에 관한 것이다.

대표도

도 1

영세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본원의 실시예 6에 따라 N,N- 디메틸트리플루오로메틸설폰아미드의 전기화학 안정성에 대한 실험 결과를 보여주는 프로파일이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 전기화학 전지(cell)에 사용하기 위한 전해질을 낮은 인화성 용매로서의 불화 설폰아미드에 관한 것이다.

자동차 용도로서 가장 유용한 시스템 가운데 리튬 이온 배터리(batteries)가 있다. 그 용도 분야는 고밀도의 전자 제품(예, 이동 전화기, 캠코더)으로부터 전기적으로 구동되는 차량용의 배터리까지 확대되었다.

이러한 배터리는 캐소드, 애노드, 격리판 및 비수성 전해질로 구성된다. 사용되는 캐소드는 전형적으로 $\text{Li}(\text{MnMe}_2)_2\text{O}_4$, $\text{Li}(\text{CoMe}_2)_2\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{CoNi}_4\text{Me}_2)_2\text{O}_2$ 또는 기타 리튬 삽입 화합물이다. 애노드는 리튬 금속, 탄소 물질, 흑연, 축연성 탄소 물질 또는 기타 리튬 삽입 화합물 또는 합금 화합물로 구성된다. 사용되는 전해질은 비양성자 용매에서의 리튬 염 함유 용액, 예컨대 LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 또는 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 및 이들의 혼합물이다.

리튬 이온 배터리에 사용되는 다수의 첨가제가 문헌에 기재되어 있다. 예를들면, 유럽특허 제 0759841 호 및 미국특허 제 5778627 호에는 비파닐 치환 티오렌 및 푸란과 같은 유기 방향족 화합물이, 유럽특허 제 0746050 호 및 유럽특허 제 0851524 호에는 치환된 아니솔, 메시릴렌 및 크실렌 유도체가 과충전의 경우 배터리의 안정성을 증가시키기 위해 전해질에 첨가된다고 기술되어 있다. 동일한 목적을 위해, 미국특허 제 5753389 호는 첨가제로서 유기 탄산염을 사용하고 있다. 사이클 안정성을 향상시키기 위해 유럽 특허 제 0856901 호에서는 유기 보록신(organic boroxines)을 첨가하고 있다. 그러나, 이러한 모든 첨가제는 종래한 결점을 가지고 있다. 여기에 언급되고 있는 문서에서 사용되고 있는 유기 물질은 일반적으로 하기와 같은 낮은 인화점 및 낮은 폭발 한계치를 갖는다:

첨가제	폭발한계치(%)	인화점(°C)
티오렌	1.5- 1.2	- 9
아니솔	0.34- 6.3	43
메시릴렌	1- 6	54
푸란	2.3- 14.3	- 35

본 기술의 이러한 현 상황에 따르면, 사용되는 전해질 액체는 두 개 이상의 성분을 포함하는 용매 혼합물인 것이 바람직하다. 이 혼합물은 그의 극성 때문에 염에 대해 강한 해리 효과를 갖는 하나이상의 강한 극성 성분을 포함해야만 한다.

이러한 극성 성분의 보기로서 에틸렌 탄산염 또는 프로필렌 탄산염을 들 수 있다. 이러한 강한 극성의 용매가 일반적으로 높은 점성을 갖기 때문에 낮은 점도의 용매가 일반적으로 "희석제"로서 전해질에 첨가된다. 전형적으로 1,2- 디메톡시아란, 디에틸 탄산염 또는 디에틸 탄산염과 같은 희석제는 30 내지 70%의 양으로 첨가된다. 이러한 낮은 점도 용매의 결점은 낮은 인화점 및 낮은 휘발성에 있다.

가능 장애(단락 현상, 과충전)의 경우에 상당히 큰 정도로 전해질 용액이 전기화학적으로 사용될 때, 항상 가는 형성이 일어나 전해질의 연소에 대한 위험성이 증가한다.

안정성을 증가시키기 위해, 캐소드와 애노드 공간은 미세 가공성 격리막에 의해 분리될 수 있다. 또한, 이러한 전지의 안정성은 과충전시 가스 방출에 대해 반응하는 과압 보호 장치를 설치함으로써 증가시킬 수 있다.

난연성 인- 및 할로겐- 함유 첨가제가 추천되고 있지만, 이러한 첨가제는 종종 배터리 성능 특성에 역효과를 준다.

그러나, 그럼에도 불구하고 이러한 모든 방법이 휘발성 및 인화성 "화석제"가 이상 기능의 경우에 궁극적으로 연소한다는 가능성을 배제할 수는 없다. 타고 있는 리튬은 물 뿐만 아니라 이산화 탄소와 매우 격렬하게 반응한다.

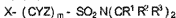
발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 본 발명의 목적은 낮은 휘발성과 비교적 높은 인화점을 가지며, 물리적으로 화학적으로 안정하고 다른 적합한 용매와 충분히 혼합되고 우수한 전도성을 갖는 첨가제를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

본 발명의 목적은 하기 화학식 (1)의 화합물에 의해 달성된다:

화학식 1



상기 식에서,

X는 H, F, Cl, C_nF_{2n+1} , C_nF_{2n-1} , 또는 $(SO_2)_kN(CR^1R^2R^3)_2$ 이고,

Y는 H, F 또는 Cl이고,

Z는 H, F 또는 Cl이고,

R^1 , R^2 및 R^3 은 H 및/또는 알킬, 플루오로알킬 또는 사이클로알킬이고,

m은 0 내지 9이고 X가 H인 경우 m은 0가 아니고,

n은 1 내지 9이고,

k는 m이 0인 경우 0이고, m이 1 내지 9인 경우 1이다.

상기 화학식 (1)의 화합물은 초용량 축전기(supercapacitors) 및 1차 또는 2차 리튬 배터리와 같은 전기화학 전지에서 특히 용매로서 사용될 수 있다.

상기 화학식 (1)의 화합물이 낮은 인화성을 갖는다는 것을 알게 되었다. 따라서, 기능 장에서 연소의 위험성을 감소시킬 수 있다.

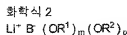
놀랍게도 또한 상기 화학식 (1)의 화합물이 높은 전기화학 안정성을 갖는다는 것을 알게 되었다. 화학식 (1)의 화합물, 상용의 용매(예, EC, DMC) 및 전형적인 전도성 염(예, $LiPF_6$)을 포함하는 전해질의 산화성 분해에 의해 단지 한번에 Li/Li^+ 에 대해 약 5.5V의 전위에 도달하게 된다는 것을 실험적으로 알게 되었다.

화학식 (1)의 화합물은 상용의 용매와 혼합된다는 것이 밝혀졌다. 따라서, 전도성 염의 상 분리도 또한 결정화도 관측되지 않는다.

상기 화학식 (1)의 화합물은 또한 1 내지 100%, 바람직하게는 10 내지 50%의 양으로 상용의 용매(예, EC, DMC, PC 및 DEC)와 함께 혼합물의 형태로 전해질에 사용될 수 있다.

사용될 수 있는 전해질은 EC, DMC, PC, DEC, BC, VC, 사이클로헥탄론, 설포판, DMS, 3- 메틸- 1,3- 옥사졸리딘- 2 - 온, γ - 부티로락톤, EMC, MPC, BMC, EPC, BEC, DPC, 1,2- 디에톡시메탄, THF, 2- 메틸테트라하이드로푸란, 1 ,3- 디옥솔란, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 및 이들의 혼합물과 같은 비양성자 용매에서 LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 또는 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 및 이들의 혼합물의 용액이다.

전해질은 또한 물의 함량을 감소시키기 위해 유기 이소시아네이트(DE 199 44 603)를 포함할 수 있다. 마찬가지로, 전해질은 첨가제로서 유기 알칼리금속 염(DE 199 10 968)을 포함할 수 있다. 적합한 알칼리 금속 염은 하기 화학식 (2)의 알칼리 금속 브레이트이다:



상기 식에서,

m 및 p는 0, 1, 2, 3, 또는 4인데, 이때 m + p는 4이고,

R¹ 및 R²는 동일하거나 상이하며, 필요에 따라 단일 결합 또는 이중 결합에 의해 서로 직접적으로 결합하며,

각 경우에 독립적으로 또는 함께 방향족 또는 지방족 카복실산, 디카복실산 또는 설폰산 라디칼이거나;

각 경우에 독립적으로 또는 함께 A 또는 H에 의해 일치한 내지 사치한되거나 비치환될 수 있는 페닐, 나프틸, 안트라세닐 및 페난트레닐로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 방향족 고리이거나;

각 경우에 독립적으로 또는 함께 A 또는 H에 의해 일치한 내지 삼치한되거나 비치환될 수 있는 피리딜, 피라질 및 비피리딜로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 헤테로사이클 방향족 고리이거나;

각 경우에 독립적으로 또는 함께 A 또는 H에 의해 일치한 내지 사치한되거나 비치환될 수 있는 방향족 하이드록시카복실산 및 방향족 하이드록시설폰산으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 방향족 하이드록시 산이고,

H는 F, Cl 또는 Br이고,

A는 모노할로젠화 내지 트리할로젠화될 수 있는 1 내지 6개의 탄소수를 갖는 알킬이다.

마찬가지로, 하기 화학식 (3)의 알칼리 금속 알콕사이드(DE 9910968)가 적합하다:



상기 식에서,

R은 방향족 또는 지방족 카복실산, 디카복실산 또는 설폰산 라디칼이거나;

A 또는 H에 의해 일치한 내지 사치한되거나 비치환될 수 있는 페닐, 나프틸, 안트라세닐 및 페난트레닐로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 방향족 고리이거나;

A 또는 H에 의해 일치한 내지 삼치한되거나 비치환될 수 있는 피리딜, 피라질 및 비피리딜로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 헤테로사이클 방향족 고리이거나;

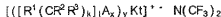
A 또는 H에 의해 일치한 내지 사치한되거나 비치환될 수 있는 방향족 하이드록시카복실산 및 방향족 하이드록시설폰산으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 방향족 하이드록시 산이고,

Hal은 F, Cl 또는 Br이고,

A는 모노할로겐화 내지 트리할로겐화될 수 있는 1 내지 6개의 탄소수를 갖는 알킬이다.

유사하게, 전해질은 하기 화학식 (4)의 화합물(DE 9941566)을 포함한다:

화학식 4



상기 식에서,

Kt는 N, P, As, Sb, S 또는 Se이고,

A는 N, P, P(O), O, S, S(O), SO₂, As, As(O), Sb 또는 Sb(O)이고,

R¹, R² 및 R³은 동일하거나 상이하며, 각각 H, 할로겐, 치환 및/또는 비치환 알킬 C_nH_{2n+1}, 탄소수 1 내지 18의 치환 및/또는 비치환 알케닐, 탄소수 1 내지 18의 하나 이상의 이중 결합을 갖는 치환 및/또는 비치환 알킬, 하나 이상의 삼중 결합을 갖는 치환 및/또는 비치환 사이클로알킬 C_mH_{2m-1}, 모노- 또는 폴리치환 및/또는 비치환 페닐, 치환 및/또는 비치환 헤테로아릴이며,

A는 다양한 위치에서 R¹, R² 및/또는 R³에 포함될 수 있으며,

Kt은 사이클릭 또는 헤테로사이클릭 고리에 포함될 수 있으며,

Kt에 결합되는 그룹들은 서로 동일하거나 상이하며,

n은 1 내지 18이며,

m은 3 내지 7이며,

k는 0 또는 1 내지 6이며,

l은 x가 1인 경우 1 또는 2이며, x가 0인 경우는 l은 1이며,

x는 0 또는 1이며,

y는 1 내지 4이다.

상기 화합물을 제조하는 방법은 하기 화학식(5)의 알칼리 금속 염을 하기 화학식 (6)의 염과 극성 용매 중에서 반응시키는 것을 특징으로 한다.

화학식 5



화학식 6



상기 식에서,

D⁺는 알칼리 금속으로 구성되는 그룹으로부터 선택되며,

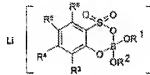
Kt, A, R¹, R², R³, k, l, x 및 y는 상기 정의된 바와 같으며,

E는 F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, BF₄⁻, ClO₄⁻, AsF₆⁻, SbF₆⁻ 또는 PF₆⁻ 이다.

a) 3-, 4-, 5-, 6- 치환된 페놀을 클로로설폰산과 적합한 용매에서 혼합하고,

b) a)로부터 수득된 중간 물질을 클로로트리메틸실란과 반응시키고, 그 생성물을 여과한 후 분별 증류 처리하고, c) b)로부터 수득된 중간 물질을 적합한 용매중에서 리튬 테트라메톡시보레이트(1-)와 반응시키고 목적 생성물을 이로부터 유리하는 방법(DE 199 32 317)에 의해 제조되는 하기 화학식 (7)의 리튬 착화염이 전해질에 또한 존재할 수 있다 ;

화학식 7



상기 식에서,

R¹ 및 R²는 동일하거나 상이하며, 필요에 따라 단일 결합 또는 이중 결합에 의해 서로 직접적으로 결합할 수 있으며,

각 경우에 독립적으로 또는 함께 알킬(C₁ 내지 C₆), 알콕시 그룹(C₁ 내지 C₆) 또는 할로겐(F, Cl, Br)에 의해 치환된 내지 육치환되거나 비치환될 수 있는 페닐, 나프틸, 안트라세닐 및 페난트레닐로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 방향족 고리이거나;

각 경우에 독립적으로 또는 함께 알킬(C₁ 내지 C₆), 알콕시 그룹(C₁ 내지 C₆) 또는 할로겐(F, Cl, Br)에 의해 치환된 내지 사치환되거나 비치환될 수 있는 피리딜, 피라질 및 피리미딜로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 방향족 헤테로사이클 고리이거나;

각 경우에 독립적으로 또는 함께 알킬(C₁ 내지 C₆), 알콕시 그룹(C₁ 내지 C₆) 또는 할로겐(F, Cl, Br)에 의해 치환된 내지 사치환되거나 비치환될 수 있는 하이드록시벤젠카복실, 하이드록시나프탈렌카복실, 하이드록시벤젠설폰 및 하이드록시나프탈렌설폰으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 방향족 고리이고,

R³ 내지 R⁴은 각각 독립적으로 또는 쌍으로, 필요에 따라 단일 결합 또는 이중 결합에 의해 서로 직접적으로 결합되며, 하기 의미를 갖는다:

1. 알킬(C₁ 내지 C₆), 알킬옥사(C₁ 내지 C₆) 또는 할로겐(F, Cl, Br)
2. 알킬(C₁ 내지 C₆), 알콕시 그룹(C₁ 내지 C₆) 또는 할로겐(F, Cl, Br)에 의해 치환된 내지 육치환되거나 비치환될 수 있는 페닐, 나프틸, 안트라세닐 및 페난트레닐; 및 알킬(C₁ 내지 C₆), 알콕시 그룹(C₁ 내지 C₆) 또는 할로겐(F, Cl, Br)에 의해 치환된 내지 사치환되거나 비치환될 수 있는 피리딜, 피라질 및 피리미딜로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 방향족 고리이다.

대응하는 붕소 또는 인의 루이스 산-염대 부가 생성물을 리튬 또는 테트라알킬-암모늄 이온, 메타나이드 또는 트리플레이트와 반응시켜 제조된 하기 화학식 (8)의 착화염(DE 199 51 804)을 포함하는 전해질을 또한 사용할 수 있다.

화학식 8



상기 식에서,

x, y는 1, 2, 3, 4, 5 또는 6이고,

M^{x+}는 금속이온이고,

E는 BR¹ R² R³, AlR¹ R² R³, PR¹ R² R³ R⁴, AsR¹ R² R³ R⁴ R⁵ 및 VR¹ R² R³ R⁴ R⁵로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 루이스 산이고,

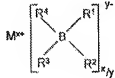
R¹ 내지 R⁵는 동일하거나 상이하며, 필요에 따라 단일 결합 또는 이중 결합에 의해 서로 직접적으로 결합하며, 각 경우에 독립적으로 또는 함께, 할로겐(F, Cl, Br); F, Cl, Br에 의해 부분적으로 또는 완전히 치환될 수 있는 알킬 또는 알콕시 라디칼(C₁ 내지 C₆); 알킬(C₁ 내지 C₆) 또는 F, Cl, Br에 의해 일치한 내지 육치환되거나 비치환될 수 있는 페닐, 나프틸, 안트라세닐 및 페난트레닐로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 방향족 고리(필요에 따라 산소를 통해 결합함); 또는 알킬(C₁ 내지 C₆) 또는 F, Cl, Br에 의해 일치한 내지 사치환되거나 비치환될 수 있는 피리딘, 피라질 및 피리미딜로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 방향족 헤테로사이클 고리(필요에 따라 산소를 통해 결합함)이고,

Z는 OR⁶, NR⁶ R⁷, CR⁶ R⁷ R⁸, OSO₂ R⁶, N(SO₂ R⁶)(SO₂ R⁷), Cl(SO₂ R⁶)(SO₂ R⁷)(SO₂ R⁸) 또는 OOCR⁶ 이며,

R⁶ 내지 R⁸는 동일하거나 상이하며, 필요에 따라 단일 결합 또는 이중 결합에 의해 서로 직접적으로 결합하며, 각 경우에 독립적으로 또는 함께 수소 또는 R¹ 내지 R⁵에서 정의된 바와 같다.

하기 화학식 (9)의 보레이트 염(DE 199 59 722)이 또한 존재할 수 있다:

화학식 9



상기 식에서,

M은 금속 이온 또는 테트라알킬암모늄 이온이고,

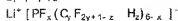
x, y는 1, 2, 3, 4, 5 또는 6이고,

R¹ 내지 R⁴는 단일 결합 또는 이중 결합에 의해 직접적으로 서로 결합할 수 있는 동일하거나 상이한 알콕시 또는 카복실 라디칼(C₁ 내지 C₆)이다.

상기 보레이트 염은 비양성자 용매중에서 리튬 테트라알콕시보레이트 또는 리튬 알콕사이드와 보릭 에스테르의 1:1 혼합물을 적합한 하이드록실 또는 카복실 화합물과 2:1 또는 4:1의 비로 반응시킴으로써 제조된다.

상기 신규의 화합물들이 하기 화학식 (10)의 리튬 폴루오로알킬포스페이트(DE 100 089 55)를 포함하는 전해질에 또한 사용될 수 있다:

화학식 10



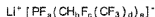
상기 식에서,

$$1 \leq x \leq 5,$$

$$3 \leq y \leq 8,$$

$$0 \leq z \leq 2y + 1,$$

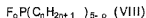
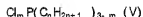
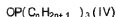
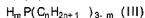
리간드($C_7F_{2y+1-z}H_z$)는 동일하거나 상이한데, 이때 상기 구조식의 화합물은 제외한다:



(여기서, a는 2 내지 5의 정수이고, b는 0 또는 1이고, c는 0 또는 1이고, d는 2이고, e는 1 내지 4의 정수인데, 이때 b 및 c는 동시에 0가 아니며, a + e의 합은 6이며, 리간드($CH_bF_c(CF_3)_d$)는 서로 동일하거나 상이하다.)

리튬 플루오로알킬포스페이트의 제조방법은, 하기 화학식 (11)의 하나이상의 화합물들을 불화 수소에서 전기분해에 의해 불화하고, 생성된 불화 생성물의 혼합물을 추출, 상 분리 및/또는 증류에 의해 분별증류시키고, 결과의 불화 알킬포스 포란을 수분의 부재하에 비양성자 용매 또는 용매 혼합물에서 불화 리튬과 반응시키고 결과의 염을 통상의 방법에 의해 정제 및 유리시키는 데 그 특징이 있다.

화학식 11

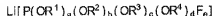


상기 식에서,

$$0 < m < 2, 3 < n < 8 \text{ 및 } 0 < O < 4 \text{이다.}$$

상기 신규의 화합물들은 또한 하기 화학식 (12)(DE 100 16 801)의 염을 포함하는 전해질에 사용할 수 있다:

화학식 12

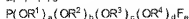


상기 식에서,

$0 < a+b+c+d \leq 50$ 이며, $a+b+c+d+e$ 는 6이며, R1내지 R4는 각각 서로 독립적으로 알킬, 아릴 또는 헤테로아릴 라 디칼이며, 가능하다면, R1내지 R4중 2 이상은 단일 결합 또는 이중 결합에 의해 서로 직접적으로 결합된다.

이러한 화합물은 하기 화학식 (13)의 인(V) 화합물을 유기 용매의 존재하에서 불화 리튬과 반응시킴으로써 제조된다:

화학식 13



상기 식에서,

$0 < a+b+c+d \leq 50$ 이며, $a+b+c+d+e$ 는 50이며, R1내지 R4는 *기에서 정의한 바와 같다.

신규의 화합물들은 Sb, Bi, Cd, In, Pb, Ga 및 주석 또는 이의 합금으로 구성되는 그룹으로부터 선택된 금속 코어로 이루어진 애노드 물질(DE 100 16 024)을 포함하는 전기화학 전지용 전해질에 사용될 수 있다. 상기 애노드 물질을 제조하는 방법은, a) 금속 코어 또는 합금 코어의 현탁액 또는 졸을 우로트로핀(uratropine)에서 제조하고, b) 그 현탁액을 C₈-C₁₂- 하이드로카본으로 유화시키고, c) 이 유화액을 금속 코어 또는 합금 코어상에 침전시키고, d) 금속 산화물 또는 옥시산화물을 시스템의 열처리에 의해 대응하는 산화물로 전환시킨다는데 그 특징이 있다.

신규의 화합물은 상용의 리튬 삽입 화합물, 또는 유기 용매중에 입자를 현탁시키고, 그 현탁액을 가수분해성 금속 화합물의 용액 및 가수분해 용액과 혼합한 후 피복된 입자를 여과, 건조 및 필요에 따라 하소함으로써 하나 이상의 금속 산화물(DE 199 22 522)로 피복된 리튬 혼합 산화물 입자로 구성되는 그 밖의 캐소드 물질을 포함하는 전기화학 전지용 전해질에 사용될 수 있다. 이것은 또한 하나 이상의 중합체(DE 199 46 066)로 피복되고, 입자를 용매에 현탁시키고 피복된 입자를 여과하고 건조하고 필요에 따라 하소하는 방법에 의해 수득된 리튬 혼합 산화물 입자로 구성될 수 있다. 마찬가지로, 신규의 화합물은 알칼리 금속 화합물 및 금속 산화물(DE 100 14 884)로 단일 또는 다중 피복된 리튬 혼합 산화물 입자로 구성되는 캐소드를 포함하는 시스템에 사용될 수 있다. 이러한 물질을 제조하는 방법은, 입자를 유기 용매에 현탁시키고 유기 용매에 현탁된 알칼리 금속 염 화합물을 첨가하고 유기 용매 중에 용해된 금속 산화물을 첨가하고 현탁액을 가수분해 용액에 혼합하고 피복된 입자를 여과, 건조 및 하소한다는데 그 특징이 있다.

따라서, 본 발명은 상기 화학식 (1)의 화합물을 포함하는 전해질을 제공한다.

또한, 본 발명은 필수적으로 대응하는 전해질 및 캐소드, 애노드 및 격리판으로 구성되는 전기화학 전지, 특히 1차 및 2차 리튬 배터리 및 초용량 축전기를 제공한다.

상기 화학식 (1)의 화합물은 상용의 전도성 염과 혼합하여 우수한 전도성을 제공한다.

본 발명의 일반적인 실시예가 하기에 좀더 상세히 설명된다.

화학식 (1)의 화합물의 제조

교반기 및 냉각 수단이 구비된 장치를 적합한 용매중의 디메틸아민으로 충전시켰다. 적합한 용매는 유기 용매, 에컨대 디에틸 에테르 또는 클로로포름이다.

부분적으로 불화 또는 과불화 알킬설폰아이드 플루오라이드를 -30°C 내지 0°C의 온도에서 교반 및 냉각하면서 첨가하였다. 다음, 반응 용액을 실온 내지 40°C 온도로 가온시켰다. 용매를 증류 제거하였다.

그러나, 할로설폰아미드를 상용의 불화제, 에컨대 삼불화 안티몬, 삼불화 비소 또는 불화 칼륨과 반응시키는 것도 가능하다.

벤젠과 같은 적합한 용매중의 할로설폰아미드를 응축기 및 교반기가 구비된 장치에서 불화제와 교반하면서 1 내지 4시간(바람직하게는 2시간)동안 환류시켰다. 반응 용액을 실온으로 냉각시키고 여과시켰다. 용매를 증류 제거하고 잔유물을 감압하에서 증류시켰다. 생성물을 필요에 따라 대기압하에서 재증류시켰다.

인화성

상기 화학식 (1)의 화합물의 인화성을 조사하였다. 상술된 공정에 따라 제조된 화합물을 노천 불꽃에 의해 연소시키려 는 것이다. 그러나, 이러한 시도는 성공하지 못했다.

전기화학 안정성

상기 화학식 (1)의 화합물을 EC, DMC, PC, DEC, BC, VC, 사이클로펜탄, 설포란, DMS, 3- 메틸- 1,3- 옥사졸리딘 - 2- 온, γ - 부티로락톤, EMC, MPC, BMC, EPC, BEC, DPC, 1,2- 디에톡시메탄, THF, 2- 메틸테트라하이드로퓨란 , 1,3- 디옥솔란, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트 및 이들의 혼합물과 같은 비양성자 용매에서 $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiClO_4$, $LiAsF_6$, $LiCF_3SO_3$, $LiN(CF_3SO_2)_2$ 또는 $LiCl(CF_3SO_2)_3$ 및 이들의 혼합물과 같은 상용의 전도성 염으로 구성 되는 전해질에 첨가하였다. 용매 혼합물 중의 상기 화학식 (1)의 화합물의 양은 1 내지 100%이다.

각 경우에 있어서, 3 내지 5 사이클릭 볼타암페로그램(cyclic voltammogram)을 스테인레스 스틸, 백금 또는 금 작동 전극, 리튬 반대전극 및 리튬 기준 전극을 함유하는 측정 전지에서 계속해서 기록하였다. 이러한 목적에 있어서, 자연 전위(rest potential)로부터 시작하여 전위를 처음에는 Li/Li^+ 에 대한 대응하는 첨가제의 각개의 분해 전위 이상의 전압 까지 1mV/s 내지 100mV/s의 비율로 증가시킨 후 자연 전위로 다시 돌아가게 한다.

이러한 결과로부터, 상기 전해질의 산화 분해에 의해 단지 한번에 Li/Li^+ 에 대해 약 5.0V의 전위에 도달한다는 것을 알 수 있었다. 그러므로, 이것들은 전기화학 전지에 사용하기 적당하다.

표준 용매와의 혼합 및 결과의 전도성

EC, DMC, PC, DEC, BC, VC, 사이클로펜탄, 설포란, DMS, 3- 메틸- 1,3- 옥사졸리딘- 2- 온, γ - 부티로락톤, EM C, MPC, BMC, EPC, BEC, DPC, 1,2- 디에톡시메탄, THF, 2- 메틸테트라하이드로퓨란, 1,3- 디옥솔란, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 및 이들의 혼합물과 같은 비양성자성 용매에서 $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiClO_4$, $LiAsF_6$, $LiCF_3SO_3$, $LiN(CF_3SO_2)_2$ 또는 $LiCl(CF_3SO_2)_3$ 및 이들의 혼합물로 구성되는 기준 전해질에 상기 화학식 (1)의 화합물의 양을 점차적으로 증가시키면서 첨가하였다.

전도성 염의 상 분리도 또한 결정화도 관측되지 않았다. 상기 화학식 (1)의 화합물을 염의 양으로 기준 전해질과 혼합 하였다.

전도성 시험은 다양한 온도에서 기준 전해질을 사용하여 실시하였다.

하기 실시예는 본 발명을 좀더 상세히 설명하기 위한 것으로 이에 제한되는 것은 아니다.

실시예

실시예 1

N,N- 디메틸트리플루오로메틸설포나미드

냉각 트랩, 교반기 및 가스 시약을 도입하기 위한 수단을 구비한 3- 목 플라스크에서 반응을 실시하였다. 냉각 트랩을 - 78°C의 온도로 유지하였다. 250mL의 디메틸 에테르를 플라스크에 도입하고, 얼음 물로 냉각시켰다. 260g(3.19몰)의 디메틸아민 하이드로클라이드와 153g(3.83몰)의 포화 수산화 나트륨 용액의 반응으로부터 수득되고 수산화 칼륨 상에서 건조된 138g(3.07몰)의 가스성 디메틸아민을 플라스크에서 용속시켰다. 202g(1.33몰)의 가스성 트리플루오로메틸설포닐 클로라이드를 교반하면서 2시간동안 첨가하였다. 모든 시약의 첨가가 완결된 후, 반응 용기를 2시간동안 40°C로 가온시켰다. 반응 혼합물을 0.5%의 물로 희석시킨 후 디메틸 에테르로 추출하였다. 추출물을 물로 세정하고 $MgSO_4$ 상에서 건조시켰다. 디메틸 에테르를 증류 제거하고 잔유물을 대기압하에서 증류시켰다.

230.4g의 N,N- 디메틸트리플루오로메틸설포나미드가 수득되었다.

수율: 98%

$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$: 비점 151 내지 152°C

^{19}F - NMR: - 75.1 seq(CF_3SO_2)

^1H - NMR: 3.05q(2CH_3)

$J_{\text{H,F}} = "1.2"$ Hz

실시예 2

N,N- 디메틸노나플루오르부틸설포나미드

냉각 트랩, 교반기 및 적하 깔대기를 구비한 3- 목 플라스크에서 반응을 실시하였다. 냉각 트랩을 - 78°C의 온도로 유지하였다. 100g(0.331몰)의 퍼플루오로부틸설포닐 플루오라이드를 교반하면서 - 30°C에서 43g(0.95몰)의 액체 디메틸아민에 첨가하였다. 첨가가 완결된 후 반응 혼합물을 실온으로 가온시키고 3시간동안 교반하였다. 0.1ℓ의 물을 첨가하고 결과의 혼합물을 계속해서 디에틸 에테르로 추출하였다. 추출물을 물로 세정하고 Na_2SO_4 상에서 건조시켰다. 용매를 증류 제거하였다.

114.6g의 N,N- 디메틸노나플루오르부틸설포나미드(백색 결정질)가 수득되었다.

수율: 87.5%

$\text{C}_9\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$: 융점 32°C

^{19}F - NMR: - 81.5tt(3F, CF_3), - 112.2tm(2F, CF_2), - 121.9m(2F, CF_2), - 126.4tm(2F, CF_2)

$^3\text{J}_{\text{F,F}} = "2.2"$ Hz

$^4\text{J}_{\text{F,F}} = "9.9"$ Hz

$^4\text{J}_{\text{F,F}} = "13.9"$ Hz

^1H - NMR: 3.1s(2CH_3)

실시예 3

비스(N,N- 디메틸아미도설포닐)디플루오로메탄

냉각 트랩, 교반기 및 적하 깔대기를 구비한 3- 목 플라스크에서 반응을 실시하였다. 냉각 트랩을 - 78°C의 온도로 유지하였다. 99g(0.458몰)의 디(플루오로설포닐)디플루오로메탄을 교반하면서 - 30°C에서 100cm의 클로로포름중의 101g(2.084몰)의 액체 디에틸아민에 첨가하였다. 첨가가 완결된 후, 반응 혼합물을 실온으로 가온시키고 3시간동안 교반하였다. 용매를 증류 제거하고, 0.3ℓ의 물을 잔유물에 첨가하고, 결과의 혼합물을 계속해서 디에틸 에테르로 추출하였다. 추출물을 물로 세정하고 Na_2SO_4 상에서 건조시켰다. 약 80%의 용매가 증류 제거되었다.

91.2g의 비스(N,N- 디메틸아미도설포닐)디플루오로메탄(백색 결정질)를 수득하였다.

수율: 74.8%

$(\text{CH}_3)_2\text{NSO}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$: 용점 71 내지 72°C

^{19}F - NMR: - 100.4m(2F, CF_2)

^1H - NMR: 3.06t(4 CH_3)

$^5J_{\text{H-F}} = "1.0"$ Hz

실시에 4

N,N- 디메틸아미도설포닐 플루오라이드

교반기 및 냉각수단을 구비한 2- 목 플라스크에서 반응을 실시하였다. 100cm³의 무수 벤젠중의 80g(0.557몰)의 N,N- 디메틸아미도설포닐 플루오라이드를 66g(0.369몰)의 삼불화 안티몬에 첨가하였다. 5cm³의 5불화 안티몬을 교반하면서 첨가하였다. 반응 혼합물을 2시간동안 환류시켰다. 용액을 실온으로 냉각시키고 여과하였다. 벤젠을 증류 제거한 후, 잔유물을 감압하에서 증류하였다. 대기압하에서 재증류하여 53.8g의 순수한 N,N- 디메틸아미도설포닐 플루오라이드를 수득하였다(R. Heap, J. Chem. Soc. 1948, 1313)

수율: 76%

$\text{FSO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$: 비점 149 내지 150°C

^{19}F - NMR: 33.0 seq

$^4J_{\text{H-F}} = "2.0"$ Hz

실시에 5

N,N- 디메틸트리플루오로메틸설포나미드의 인화성

공기중의 100M²의 N,N- 디메틸트리플루오로메틸설포나미드를 노전 불꽃에 의해 연소시키는 시도를 하였다. 이러한 시도는 성공하지 못했다.

실시에 6

N,N- 디메틸트리플루오로메틸설포나미드의 전기화학 안정성

백금 전극, 리튬 반대전극 및 리튬 기준 전극을 함유하는 측정 전지에서 5사이클릭 볼타암페로그램을 계속해서 기록하였다. 본 목적을 위해, 자연 전위로부터 시작하여 전위를 처음에는 Li/Li⁺에 대해 10mV/s 내지 6mV/s의 비율로 증가시킨 후 자연 전위로 다시 돌아가게 했다.

도 1에 도시된 바와 같은 특징적 프로필을 수득하였다. EC/DMC/N,N- 디메틸트리플루오로메틸설포나미드(47.5/47.5/5) 중의 1몰%의 LiPF₆로 구성되는 전해질의 산화 분해에 의해 단 한번에 Li/Li⁺에 대해 약 5.5V의 전위에 도달하였다. 그러므로, 전해질은 전이금속 캐소드를 포함하는 리튬 이온 배터리에 사용하기 적합하다.

실시에 7

표준 용매와의 혼화성 및 결과의 전도성

기준 전해질(1:1의 EC/DMC 중의 1몰/l 의 LiPF₆) 에 N,N- 디메틸트리플루오로메틸설폰아미드의 양을 점차적으로 증가시키면서 첨가하였다. 불화 용매를 임의 양으로 기준 전해질과 혼합하였다. 전도성 염의 상분리도 또한 결정화도도 관측되지 않았다.

전도도 자료 :

전해질 : EC/DMC/N,N- 디메틸트리플루오로메틸설폰아미드(47.5/47.5/5) 중의 1몰/l 의 LiPF₆

온도(°C)	20	-20	-30
전도도(mS/cm)	8.6	2.9	2.1

발명의 효과

본 발명의 신규의 화학식 (1)의 화합물을 포함하는 전해질 용액을 사용함으로써 낮은 휘발성과 비교적 높은 인화점을 가지며, 물리적으로 화학적으로 안정하고, 다른 적합한 용매와의 혼합성이 우수할 뿐만 아니라 전도성도 우수한 전기 화학 전지가 제공된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식 (1)의 화합물:

화학식 1



상기 식에서,

X는 H, F, Cl, C_nF_{2n+1}, C_nF_{2n-1}, 또는 (SO₂)_kN(CR¹R²R³)₂ 이고,

Y는 H, F, 또는 Cl이고,

Z는 H, F 또는 Cl이고,

R¹, R² 및 R³은 H 및/또는 알킬, 플루오로알킬 또는 사이클로알킬이고,

m은 0 내지 9이고 X가 H인 경우 m은 0이 아니고,

n은 1 내지 9이고,

k는 m이 0인 경우 0이고, m이 1 내지 9인 경우 1이다.

청구항 2.

부분적으로 불화 또는 과불화된 알킬설폰닐 플루오라이드를 유기 용매 중에서 디메틸아민과 반응시키는 것을 특징으로 하는, 제1항에 따른 화합물을 제조하는 방법.

청구항 3.

할로실론아미드를 유기 용매중에서 상용의 불화제와 반응시키는 것을 특징으로 하는, 제1항에 따른 화합물을 제조하는 방법.

청구항 4.

제 2 항 또는 제 3항에 있어서,

상기 유기 용매가 디에틸 에테르, 벤젠 및 클로로포름으로 구성되는 그룹으로부터 선택되는 방법.

청구항 5.

전기화학 전지용 전해질에서 낮은 인화성 용매로서 사용되는 제1항에 따른 화합물의 용도.

청구항 6.

제 5 항에 있어서,

상기 화합물이 다른 상용의 용매와 함께 사용되는 용도.

청구항 7.

제 1 항에 따른 하나이상의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 전해질.

청구항 8.

캐소드, 애노드, 격리판 및 제 7 항에 따른 전해질로 필수적으로 구성되는 전기화학 전지.

청구항 9.

제 8 항에 따른 리튬 배터리 및 초충량 축전기.

도면

